

Saeki: abstract

PAT-NO: JP411100205A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11100205 A

TITLE: SURFACE TREATED AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE
PARTICLE AND

ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: April 13, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAEKI, TATSUYA

OTA, JOJI

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEKISUI PLASTICS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09263387

APPL-DATE: September 29, 1997

INT-CL (IPC): C01B025/32, B02C023/06 , C08K003/32 , C08K009/04 ,
C08L101/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently perform surface treatment in a short time by dispersing and mixing an amorphous calcium phosphate aggregated particle having a specific average primary particle diameter and a surface treating agent.

SOLUTION: The amorphous calcium phosphate aggregated particle 7 is obtained by supplying mixed slurry 3, which is obtained by adding 0.1-10 wt.% neutral or weak alkaline water soluble high molecular dispersing agent into calcium hydroxide suspension under stirring and dropping a phosphoric acid aq. solution

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100205

(43)公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 1 B 25/32		C 0 1 B 25/32	V
B 0 2 C 23/06		B 0 2 C 23/06	
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	
	9/04		9/04
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願平9-263387

(22)出願日 平成9年(1997) 9月29日

(71)出願人 000002440

積水化成工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72)発明者 佐伯 達哉

奈良県天理市平等坊町176-1-1016

(72)発明者 太田 襄二

奈良県生駒市さつき台1-680-24

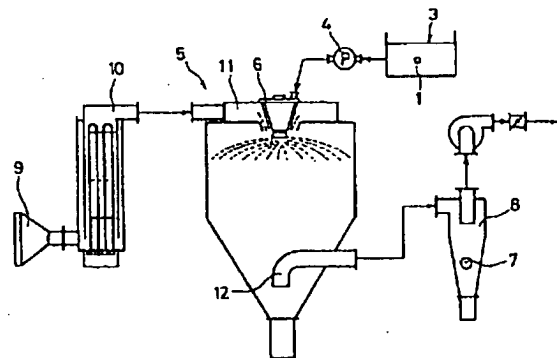
(74)代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 乾式ミル等の粉砕機によって粉砕を行いながら表面処理を行うと、このような粉砕ミルにより粒子を粉砕しても、非晶質リン酸カルシウム粒子はその分子活性、さらには吸湿性によって、再凝集してしまうことが多いため、与えた解砕エネルギーに対して十分な効果が得られず、ひいてはボールやミル壁にその粒子が付着し固結を起こすという問題点を起こすので、これを改良した非晶質リン酸カルシウム粒子の表面処理方法と表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子とを提供する。

【解決手段】 平均一次粒子径が0.04~1 μ mである非晶質リン酸カルシウムの凝集粒子と表面処理剤とを分散混合して表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均一次粒子径が0.04~1 μ mである非晶質リン酸カルシウムの凝集粒子と表面処理剤とを分散混合して得た表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子。

【請求項2】 平均粒子径が0.04~7 μ mである請求項1記載の表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子。

【請求項3】 非晶質リン酸カルシウム凝集粒子と表面処理剤とを分散混合することを特徴とする非晶質リン酸カルシウム表面処理粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非晶質リン酸カルシウム凝集粒子と表面処理剤とを分散混合して表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子とその製造方法に関し、更に詳しくは化粧料、塗料、インキ、トナー、機械用グリース、プラスチック、食品、セラミックス等の充填剤もしくは添加剤として使用することで各種の基材との親和性、分散性、流動性、付着性等を改質することができるものである。

【0002】

【従来の技術】ハイドロキシアパタイト〔式： $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 〕は歯や骨の無機質を組成が類似しており、これらのハイドロキシアパタイトを焼成した焼成体は人工歯根等に使用しようとされている。また、ハイドロキシアパタイトと類似する組成である非晶質リン酸カルシウム〔式： $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 〕は、上記のハイドロキシアパタイトと比較して結晶水を含んでいるので、静電的に活性な物質であり、皮膚の老廃物や皮脂等に対する優れた吸着性能を発揮することができる特徴を有する。

【0003】また、一般的に粉体を表面処理する方法として、例えば、特開昭61-276902号公報に表面処理剤の存在下で、粉碎し、粉碎と同時に粉体表面を処理する製造方法が開示されている。これは、顔料、体質顔料、染料、天然及び合成高分子物質、金属粉などを粉碎直後の表面活性の大きな面に表面処理剤をつけると容易にこの表面に吸着できるというものであり、粉碎機としてボールミル、ローラーミル、エロフオールミル、クライオミル、ジェットミル、ターボミル、アトマイザー、ラボミル、ビンミルなど主に乾式および半乾式で使用でき、しかも細粉碎、微粉碎のできるものであれば使用できるとされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような表面処理剤の存在下で、粉碎し、粉碎と同時に粉体表面を処理する方法では、ハイドロキシアパタイトの焼成体等の硬い結晶質の粒子に応用することはできても、結晶水を含み、静電的に活性である非晶質リン酸

カルシウムには応用することができないことが判った。すなわち、乾式ミル等の粉碎機によって粉碎を行いながら表面処理を行うと、このような粉碎ミルにより粒子を粉碎しても、非晶質リン酸カルシウムの持つ分子活性、さらには吸湿性によって、再凝集してしまうことが多いため、与えた解砕エネルギーに対して十分な効果が得られず、ひいてはボールやミル壁にその粒子が付着し固結を起こすという問題点を生じた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、これらの問題点を解決したもので、平均一次粒子径が0.04~1 μ mである非晶質リン酸カルシウムの凝集粒子と表面処理剤とを分散混合して得た表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子であって、特に、その平均粒子径が0.04~7 μ mである表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子と、非晶質リン酸カルシウム凝集粒子と表面処理剤とを分散混合することを特徴とする非晶質リン酸カルシウム表面処理粒子の製造方法である。

【0006】まず、本発明でいう分散混合について説明する。一般に、混合には単なる均一混合である分配混合と、大きい粒子を小さくする混合である分散混合、並びにこれらを組み合わせた混合とがある。本願における分散混合とは、大きい粒子を小さくする混合である分散混合もしくは前述の分配混合と分散混合とを組み合わせた混合であって、特に前述のようなボールミル、ローラーミル、エロフオールミル、クライオミル、ジェットミル、ターボミル、アトマイザー、ラボミル、ビンミル等の粉碎機を使用しないことを特徴とする。これは、前記のような粉碎機を使用した場合には、結晶水を含み、静電的に活性である非晶質リン酸カルシウムと表面処理剤とが粉碎機中で再凝集してしまうためである。

【0007】本願における分散混合する手段について、さらに具体的に説明すると、例えば逆円錐系の容器の内部に自転、公転するスクリュウを持つナウターミキサー、円筒形の槽の底部に高速で回転する攪拌翼を備えた高速ミキサー、螺旋状のリボン型の攪拌翼を備えたりボン型ブレンダー等は分散混合する手段として好適であり、また、さらに、前記のスクリュウや各種の攪拌翼を装備した縦型、横型、V型、S型等のタンブラー等も分散混合する手段として使用することができる。このような分散混合手段を使用した場合、結晶水を含み、静電的に活性である非晶質リン酸カルシウムと表面処理剤とが再凝集することなく、表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子を得ることができる。

【0008】なお、本発明は平均一次粒子0.04~1 μ mである非晶質リン酸カルシウムの凝集粒子と表面処理剤とを分散混合して表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子を得るものであるが、平均一次粒子径が0.04~1 μ mである非晶質リン酸カルシウムの凝集粒子を使用するので、特に粉碎機等による大きな解砕エネルギー

一を与えることなく、上記したような分散混合することによって、比較的大きい粒子径を持つ前記の凝集粒子を小さくし、かつ均一な表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子とすることができる。

【0009】また、本発明で使用する非晶質リン酸カルシウムの凝集粒子は、焼成していないことを特徴とするものであって、焼成していないが故に、非常に微細な一次粒子であって、かつ粒子の比表面積を大きく保つことができ、優れた吸着効果を発揮することができるものである。また、本発明で使用する非晶質リン酸カルシウムは、粉末X線回折法による回折パターンから、結晶水を含むリン酸三カルシウム〔式： $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 〕であることが分かり、また、そのパターンがブロードであることから、非晶質であることが確認されている。さらに、上記ACP粒子は結晶水を含むことから、静電的に活性な物質であると思われ、優れた皮膚の老廃物や油脂の吸着性能を発揮するとともに表面が帯電している種々の菌体やウイルスや、アルデヒド基、アンモニウム基等を有する異臭物質や SO_x 、 NO_x 等を吸着し易い。

【0010】このような非晶質リン酸カルシウム（Amorphous Calcium Phosphate：以下、ACPと略することがある。）は、攪拌下の水酸化カルシウム懸濁液（以下、スラリーと称することがある。）に、中性又は弱アルカリ性の水溶性高分子分散剤、例えば、弱アルカリ性のトリアクリル酸アンモニウム塩等を添加して混合溶液を得た後、その混合溶液を攪拌しながらリン酸水溶液を滴下して、pHを11～5に調整することにより、非晶質リン酸カルシウムとしてを得ることができる。

【0011】特に、攪拌下の水酸化カルシウム懸濁液に上記した水溶性高分子分散剤を添加してACPを合成することで、非晶質リン酸カルシウムの平均一次粒子径を0.04～1 μm に任意に調整することができる。また、上記した水溶性高分子分散剤の添加量は水酸化カルシウム懸濁液に対して0.1～10重量%、好ましくは0.1～3重量%に設定することが望ましい。しかしここで、水酸化カルシウム懸濁液の濃度が20%以下であれば水溶性高分子分散剤を必ずしも使用しなくても良い。

【0012】また、ACPを合成するに際して、スラリー温度を50℃以下に保つことは、より小さな平均一次粒子径を有する多孔質のACPを得るために有利である。なお、本発明における粒子の粒径は、レーザー回折法により測定したものである。

【0013】上記の平均一次粒子径を0.04～1 μm の非晶質リン酸カルシウム粒子を含むスラリーを乾燥して、本発明で使用する非晶質リン酸カルシウム凝集粒子を得るが、このような乾燥法としては、噴霧乾燥造粒法等を用いることができる。

【0014】また、本発明に用いる表面処理剤として

は、ステアリン酸ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ペヘニン酸等の脂肪酸や、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等のステアリン酸の金属塩、また、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ペヘニン酸等の金属塩などの金属石鹸等が挙げられる。

【0015】その他の表面処理剤としては、ケイ素化合物、例えば、シロキサン、変性シロキサン、アルキルシラン、シランカップリング剤、シラザンなどが挙げられる。上記シロキサンとしては、例えば、メチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンなどが挙げられ、上記変性シロキサンとしては、例えば、アミノ変性シロキサンなどが挙げられ、上記アルキルシランとしては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、オクタルトリメトキシシランなどが挙げられ、上記シランカップリング剤としては、例えば、チタニア系、アルミニウム系、ジルコニア系のものなどが挙げられる。また、表面処理剤として、リン脂質、高級アルコール、アミノ酸体、各種分散剤等を使用することもできる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】〔製造例1〕本発明における表面処理を行ったACP粒子を次のようにして製造した。なお、このACP粒子の製造に用いた装置を図1に概略的に示す。図1において、9はエアフィルター、10は電気ヒータであり、エアフィルター9を通り電気ヒータ10によって加温された熱空気は、熱ガス室11からスプレッドライヤー5内に入り、スプレッドライヤー5のアトマイザー6により噴霧されるスラリー3を乾燥造粒しつつ、排出孔12からサイクロン8に向けて流出するようになっている。

【0018】攪拌下の水酸化カルシウム懸濁液に対し、水溶性高分子分散剤として弱アルカリ性のトリアクリル酸アンモニウム塩を0.5重量%添加して、混合溶液を得た。得られた混合溶液を攪拌機を使用して攪拌しながら、リン酸水溶液を滴下し、pHを10に調整することにより、平均一次粒子径約0.1 μm のACP粒子1を含むスラリーを得た。

【0019】上記のACP粒子1を含むスラリー3を攪拌機を使用して、さらに15分間攪拌し、このスラリー3を定量ポンプ4によりスプレッドライヤー（大川原化工機械社製L-8）5のアトマイザー6に供給した。そのアトマイザー6を高速回転させて、スプレッドライヤー5内の乾燥用の熱空気流中に上記混合スラリー3を噴霧し、噴霧造粒乾燥法により造粒乾燥した。この造粒乾燥によって、ACP粒子7を得た。得られたACP凝集

粒子は球状であり、平均粒子径は $12\mu\text{m}$ であった。比表面積をBET法により測定したところ、比表面積は $80\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0020】なお、上記造粒における操作条件は次の通りであった。定量ポンプ4によるスラリー3の供給量は $1\sim 3\text{kg/h}$ であり、エアフィルター9を介して電気ヒーター10によって加温された熱空気の温度は、熱ガス室11の入口温度が $150\sim 250^\circ\text{C}$ に、サイクロン8に繋がる排出孔12における出口温度が 80°C を常に超えるように制御され、また、アトマイザー6の回転数は $10000\sim 37000\text{rpm}$ の範囲内に設定した。

【0021】（実施例1）製造例1で得た平均粒子径は $12\mu\text{m}$ のACP凝集粒子（平均一次粒子径約 $0.1\mu\text{m}$ ）15重量部に対して、ステアリン酸アルミニウム5重量部を30リットルの攪拌翼を装備したV型タンブラーで予備分散混合し、さらに、製造例1で得たACP粒子80重量部を追加して、約1時間分散混合した。ここで、分散状態を確認するためにあらかじめステアリン酸アルミニウム中に青色1号アルミニウムレーキで着色を行った。この結果、均一分散していることが確認でき、表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子を得た。得られた表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子をレーザー回折式粒度分布計を用いて測定したところ、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ であった。

【0022】（比較例1）製造例1で得た平均粒子径は $12\mu\text{m}$ のACP凝集粒子（平均一次粒子径約 $0.1\mu\text{m}$ ）95重量部に対して、ステアリン酸カルシウム5重量部を10リットルのボールミルに入れ、1時間攪拌した。この結果、ボット壁面にほとんどの粉体がへばりつき、ボールのみが中心部で回っている状態となり、表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子を得ることができなかった。

【0023】（実施例2）実施例1で得た表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子を使用して、下記の配合処方にてファンデーションを作製した。なお、無機粉体は全てパーフルオロアルキルリン酸エステル塩にて3重量%処理した粉体を用いた。単位は重量%である。

【0024】（配合処方）

実施例1で得た表面処理粒子	8
酸化鉄	4.5
セリサイト	22
板状硫酸バリウム	32
酸化チタン	8
微粒子酸化チタン	2
タルク	10
シリコーンエラストマー	3
有機系紫外線吸収剤（パラソルMCX）	3
パーフルオロポリエーテル	5.5
グリセリン	0.5
白色ワセリン	1

防腐剤、香料

上記のファンデーションを肌につけ官能テストを実施したところ、きしみ感が少なく、感触の優れたファンデーションであることが確認できた。

【0025】（比較例2）上記の製造例1で得た $12\mu\text{m}$ のACP凝集粒子を使用して、下記の配合処方にてファンデーションを作製した。なお、無機粉体は全てパーフルオロアルキルリン酸エステル塩にて3重量%処理した粉体を用いた。単位は重量%である。

10 【0026】（配合処方）

ACP凝集粒子	8
酸化鉄	4.5
セリサイト	22
板状硫酸バリウム	32
酸化チタン	8
微粒子酸化チタン	2
タルク	10
シリコーンエラストマー	3
有機系紫外線吸収剤（パラソルMCX）	3
パーフルオロポリエーテル	5.5
グリセリン	0.5
白色ワセリン	1
防腐剤、香料	0.5

上記のファンデーションを肌につけ官能テストを実施したところ、きしみ感が若干残る感触のあることが確認された。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の表面処理した非晶質リン酸カルシウム粒子は、平均一次粒子径が $0.04\sim 1\mu\text{m}$ である非晶質リン酸カルシウムの凝集粒子と表面処理剤とを使用して、これを分散混合することで表面処理するので、非晶質リン酸カルシウム粒子に効率よく、短時間で表面処理することができる。また、このように分散混合することで、比較的大きな凝集粒子の粒子径を小さくし、かつ表面処理された非晶質リン酸カルシウム粒子を簡単に得ることができる。

【0028】このように、本発明の表面処理された非晶質リン酸カルシウム粒子は、皮膚外用剤例えば、化粧品、医薬品、医薬用外品等に好適に使用できる。また、ACPが生体内における骨などの構成材料であるので、得られたACP粒子も十分な生体親和力を有し、歯科材料や骨充填材などにも適用することが可能である。また、塗料、インキ、トナー、機械などのグリース、プラスチックの顔料、フィラー、食品、金属材料、電気、磁性材料、セラミックスに利用でき基材との親和性、分散性、流動性、付着性を向上する効果を発揮できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ACP粒子の製造に用いた装置の概略構成図である。

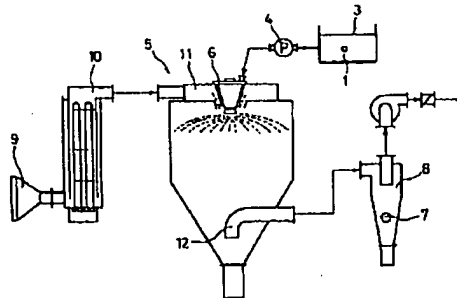
50 【符号の説明】

(5)

特開平11-100205

7
1…ACP粒子、3…混合スラリー、4…定量ポンプ、
5…スプレードライヤー、6…アトマイザー、7…AC
8
P多孔質粒子、8…サイクロン、9…エアフィルター、
10…電気ヒータ、11…熱ガス室、12…排出孔

【図1】



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention can reform compatibility with various kinds of base materials by using amorphous calcium phosphate floc and a finishing agent in more detail about the amorphous calcium phosphate particle which carried out distributed mixing and which carried out surface treatment, and its manufacture approach as a bulking agent or additives, such as cosmetics, a coating, ink, a toner, grease for machines, plastics, food, and ceramics, dispersibility, a fluidity, adhesion, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Hydroxyapatite [type: It is supposed that the baking object with which the presentation was similar in the minerals of a gear tooth or a bone, and calcium₁₀(PO₄)₆(OH)₂] calcinated these hydroxyapatite can be used for a dental implant etc. Moreover, since hydroxyapatite and the amorphous calcium phosphate [formula:calcium₃(PO₄)₂andnH₂O] which is a similar presentation contain water of crystallization as compared with the above-mentioned hydroxyapatite, it is the matter [activity / in static electricity], and has the description which can demonstrate the outstanding adsorption engine performance to wastes, sebum, etc. of the skin.

[0003] Moreover, it considers as the approach of generally carrying out surface treatment of the fine particles, for example, grinds under existence of a finishing agent to JP,61-276902,A, and the manufacture approach of processing a fine-particles front face to grinding and coincidence is indicated. If this attaches a finishing agent to the big field of the surface activity immediately after grinding of a pigment, an extender, a color, nature and the synthetic macromolecule matter, a metal powder, etc., it says that it can stick to this front face easily, and it is supposed that it can be used if a ball mill, a roller mill, an erotic fall mill, KURAIOMIRU, a jet mill, a turbo mill, an atomizer, a lab mill, a pin mill, etc. mainly be used by dry type and semi-dry process and can moreover perform fine crushing and pulverizing as a grinder.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach of grinding and processing a fine-particles front face to grinding and coincidence under existence of the above finishing agents, even if applicable to the particle of hard crystalline substances, such as a baking object of hydroxyapatite, it turned out including water of crystallization that it is inapplicable to the amorphous calcium phosphate which is activity in static electricity. That is, while grinders, such as a dry mill, ground, when surface treatment was performed, even if such a grinding mill ground the particle, the trouble of sufficient effectiveness not having been acquired to the given crack energy, as a result the particle having adhered to a ball or a mill wall, and starting caking since it re-condenses by hygroscopicity further in many cases, the molecular activity which amorphous calcium phosphate has, and was produced.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is the amorphous calcium phosphate particle which carried out distributed mixing and obtained the floc and the finishing agent of amorphous calcium phosphate whose first [an average of] particle diameter it is what solved these troubles and is 0.04-1 micrometer and which carried out surface treatment, and is the manufacture approach of the amorphous calcium phosphate surface treatment particle especially characterized by carrying out distributed mixing of the amorphous calcium phosphate particle the mean particle diameter of whose is 0.04-7 micrometers, and which carried out surface treatment, amorphous calcium phosphate floc, and the finishing agent.

[0006] First, distributed mixing as used in the field of this invention is explained. Generally, there are distribution mixing which is mere homogeneity mixing, and distributed mixing which is mixing which makes a large particle small and mixing which combined these with the list as mixing. Distributed mixing in this application is mixing which combined distributed mixing which is mixing which makes a large particle small, or above-mentioned distribution

mixing and above-mentioned distributed mixing, and it is characterized by not using grinders, such as the above ball mills, a roller mill, an erotic fall mill, KURAIOMIRU, a jet mill, a turbo mill, an atomizer, a lab mill, and a pin mill, especially. This is for the amorphous calcium phosphate and finishing agent which are activity in static electricity to re-condense in a grinder including water of crystallization, when the above grinders are used.

[0007] If the means in this application which carries out distributed mixing is explained still more concretely For example, the NAUTA mixer which has the screw which rotates and revolves around the sun in the interior of the container of a reverse cone, The ribbon mold blender equipped with the stirring aerofoil of a high speed mixer and a spiral ribbon mold which equipped the pars basilaris ossis occipitalis of the tub of a cylindrical shape with the stirring aerofoil rotated at high speed etc. is suitable as a means which carries out distributed mixing. Furthermore, tumblers, such as a vertical mold which equipped an aforementioned screw and various kinds of aforementioned stirring aerofoils, a horizontal type, a V type, and a smooth S form, etc. can be used as a means which carries out distributed mixing. The amorphous calcium phosphate particle which carried out surface treatment can be obtained without the amorphous calcium phosphate and finishing agent which are activity in static electricity re-condensing including water of crystallization, when such a distributed mixing means is used.

[0008] In addition, although this invention obtains the amorphous calcium phosphate particle which carried out distributed mixing and carried out surface treatment of the floc and the finishing agent of amorphous calcium phosphate which are 0.04-1 micrometer of first [an average of] particles Since the first [an average of] particle diameter uses the floc of the amorphous calcium phosphate which is 0.04-1 micrometer Without giving the big crack energy especially according to a grinder etc., by [as described above / which carry out distributed mixing], the aforementioned floc with comparatively large particle diameter can be made small, and it can consider as the uniform amorphous calcium phosphate particle which carried out surface treatment.

[0009] Moreover, by the ability not being characterized by not calcinating, although the floc of the amorphous calcium phosphate used by this invention is not calcinated therefore, it is a very detailed primary particle, and it can keep the specific surface area of a particle large, and can demonstrate the outstanding adsorption effect. Moreover, it turns out that it is tricalcium phosphate [formula:calcium₃(PO₄)₂andnH₂O] which contains water of crystallization from the diffraction pattern according [the amorphous calcium phosphate used by this invention] to powder X-ray diffractometry, and the amorphous thing is checked from the pattern being broadcloth. Furthermore, the above-mentioned ACP particle tends to adsorb the nasty smell matter which has various fungus bodies and viruses with which the front face is charged while demonstrating the adsorption engine performance of the wastes of the skin, or fats and oils in which it was thought that it was the matter [activity / in static electricity], and it excelled, an aldehyde group, an ammonia radical, etc. from water of crystallization being included, SO_x, NO_x, etc.

[0010] Such amorphous calcium phosphate (it may abbreviate to ACP below Amorphous Calcium Phosphate :) Calcium-hydroxide suspension under stirring (a slurry may be called hereafter) After adding a neutral or weak alkaline water soluble polymer dispersant, for example, weak alkaline thoria krill acid ammonium salt etc., and obtaining a mixed solution, a phosphate water solution is dropped agitating the mixed solution. By adjusting pH to 11-5, it can obtain as amorphous calcium phosphate.

[0011] The first [an average of] particle diameter of amorphous calcium phosphate can be adjusted to 0.04-1 micrometer at arbitration by adding the water soluble polymer dispersant especially described above to the calcium-hydroxide suspension under stirring, and compounding ACP. Moreover, as for the addition of the above-mentioned water soluble polymer dispersant, it is desirable to set up to 0.1 - 3% of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight to calcium-hydroxide suspension. However, if the concentration of calcium-hydroxide suspension is 20% or less, it is not necessary to necessarily use a water soluble polymer dispersant here.

[0012] Moreover, it is advantageous to face to compound ACP and to keep slurry temperature at 50 degrees C or less in order to obtain porous ACP which has the first [an average of] smaller particle diameter. In addition, the particle size of the particle in this invention is measured with a laser diffraction method.

[0013] The slurry which contains a 0.04-1-micrometer amorphous calcium phosphate particle for the first [an average of] above-mentioned particle diameter is dried, and although the amorphous calcium phosphate floc used by this invention is obtained, a spray-drying-granulation method etc. can be used as such a drying method.

[0014] Moreover, as a finishing agent used for this invention, metallic soap, such as metal salts, such as the metal salt of stearic acid, such as fatty acids, such as a stearic acid lauryl acid, a myristic acid, a palmitic acid, oleic acid, and a PEHENIN acid, and calcium stearate, magnesium stearate, zinc stearate, aluminum stearate, and a lauryl acid, a myristic acid, a palmitic acid, oleic acid, and a PEHENIN acid, etc. is mentioned.

[0015] As other finishing agents, a silicon compound, for example, a siloxane, a denaturation siloxane, an alkyl silane, a silane coupling agent, a silazane, etc. are mentioned. As the above-mentioned siloxane, as the above-mentioned

denaturation siloxane, methyopolysiloxane, methyl hydrogen polysiloxane, etc. are mentioned, an amino denaturation siloxane etc. is mentioned, phenyltrimethoxysilane, decyltrimethoxysilane, nonyl trimethoxysilane, octyl trimethoxysilane, etc. are mentioned, and the thing of a titania system, an aluminum system, and a zirconia system etc. is mentioned as the above-mentioned silane coupling agent as the above-mentioned alkyl silane, for example. Moreover, phospholipid, higher alcohol, an amino acid object, various dispersants, etc. can also be used as a finishing agent.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to this.

[0017] [Example 1 of manufacture] The ACP particle which performed surface treatment in this invention was made like next, and was manufactured. In addition, the equipment used for manufacture of this ACP particle is roughly shown in drawing 1. In drawing 1, 9 is an air filter, 10 is an electric heater, and the heat air warmed by the electric heater 10 through the air filter 9 enters in a spray dryer 5 from the heat gas chamber 11, and it flows out of a discharge hole 12 towards a cyclone 8, carrying out desiccation granulation of the slurry 3 sprayed by the atomizer 6 of a spray dryer 5.

[0018] To the calcium-hydroxide suspension under stirring, weak alkaline thoria krill acid ammonium salt was added 0.5% of the weight as a water soluble polymer dispersant, and the mixed solution was obtained. The slurry containing the ACP particle 1 with a particle diameter [first / an average of] of about 0.1 micrometers was obtained by dropping a phosphate water solution and adjusting pH to 10, stirring the obtained mixed solution using an agitator.

[0019] The agitator was used, the slurry 3 containing the above-mentioned ACP particle 1 was stirred for 15 more minutes, and this slurry 3 was supplied to the atomizer 6 of a spray dryer (Okawara chemically-modified machine company make L-8) 5 with the metering pump 4. High-speed rotation of the atomizer 6 was carried out, the above-mentioned mixed slurry 3 was sprayed into the heat airstream for the desiccation in a spray dryer 5, and granulation desiccation was carried out by the spraying granulation drying method. The ACP particle 7 was obtained by this granulation desiccation. The obtained ACP floc was spherical and mean particle diameter was 12 micrometers. When specific surface area was measured with the BET adsorption method, specific surface area was 80m²/g.

[0020] In addition, the operating condition in the above-mentioned granulation was as follows. The amount of supply of the slurry 3 by the metering pump 4 was 1 - 3 kg/h, and outlet temperature [in / temperature / of the heat air warmed by the electric heater 10 through the air filter 9 / in / to 150-250 degrees C / in the inlet temperature of the heat gas chamber 11 / a cyclone 8 / in ** / ***** 12] was controlled to always exceed 80 degrees C, and set up the rotational frequency of an atomizer 6 within the limits of 10000 - 37000rpm.

[0021] (Example 1) The mean particle diameter obtained in the example 1 of manufacture carried out preliminary distribution mixing of the aluminum stearate 5 weight section with the V type tumbler which equipped the 30l. stirring aerofoil to the 12-micrometer ACP floc (first [an average of] particle diameter of about 0.1 micrometers) 15 weight section, added further the ACP particle 80 weight section obtained in the example 1 of manufacture, and carried out distributed mixing for about 1 hour. Here, in order to check a distributed condition, it colored by the blue No. 1 aluminium lake into aluminum stearate beforehand. Consequently, it could check carrying out homogeneity distribution and the amorphous calcium phosphate particle which carried out surface treatment was obtained. When the obtained amorphous calcium phosphate particle which carried out surface treatment was measured using the laser diffraction type particle-size-distribution meter, it was 1 micrometer in mean particle diameter.

[0022] (Example 1 of a comparison) To the 12-micrometer ACP floc (first [an average of] particle diameter of about 0.1 micrometers) 95 weight section, the calcium stearate 5 weight section was put into the 10l. ball mill, and the mean particle diameter obtained in the example 1 of manufacture stirred it for 1 hour. Consequently, almost all fine particles stuck to the pot wall surface, only a ball was not able to change into the condition of turning in the core, and the amorphous calcium phosphate particle which carried out surface treatment was not able to be obtained.

[0023] (Example 2) The amorphous calcium phosphate particle which was obtained in the example 1 and which carried out surface preparation was used, and foundation was produced by the following combination formula. In addition, all inorganic fine particles used the fine particles processed 3% of the weight in perfluoro alkyl phosphate. A unit is weight %.

[0024] (Combination formula)

The surface treatment particle obtained in the example 1 Eight iron oxides 4.5 sericites 22 tabular barium sulfate 32 titanium oxide 8 particle titanium oxide 2 talc 10 silicone elastomer 3 organic system ultraviolet ray absorbent (parasol MCX) 3 perfluoro polyether 5.5 glycerols 0.5 white vaseline 1 antiseptics, perfume When the foundation of the 0.5 above was attached to the skin and the sensory test was carried out, there was few feeling of jarring and it has checked

that it was the foundation which was excellent in the feel.

[0025] (Example 2 of a comparison) The 12-micrometer ACP floc obtained in the above-mentioned example 1 of manufacture was used, and foundation was produced by the following combination formula. In addition, all inorganic fine particles used the fine particles processed 3% of the weight in perfluoro alkyl phosphate. A unit is weight %.

[0026] (Combination formula)

ACP floc Eight iron oxides 4.5 sericites 22 tabular barium sulfate 32 titanium oxide 8 particle titanium oxide 2 talc 10 silicone elastomer 3 organic system ultraviolet ray absorbent (parasol MCX) 3 perfluoro polyether 5.5 glycerol 0.5 white vaseline 1 antiseptics, perfume When the foundation of the 0.5 above was attached to the skin and the sensory test was carried out, it was checked that there is a feel in which a feeling of jarring remains a little.

[0027]

[Effect of the Invention] As explained above, since the first [an average of] particle diameter uses it with the floc of amorphous calcium phosphate and the finishing agent which are 0.04-1 micrometer and carries out surface treatment of this by carrying out distributed mixing, the amorphous calcium phosphate particle in which this invention carried out surface treatment is efficient to an amorphous calcium phosphate particle, and can carry out surface treatment in a short time. Moreover, by carrying out distributed mixing in this way, the particle diameter of comparatively big floc can be made small, and the amorphous calcium phosphate particle by which surface treatment was carried out can be obtained easily.

[0028] Thus, the amorphous calcium phosphate particle to which surface treatment of this invention was carried out can be used suitable for skin external preparations, for example, cosmetics, drugs, the outside article for physic, etc. Moreover, since ACP(s) are components, such as a bone in the living body, it has sufficient living body affinity and the obtained ACP particle can also be applied to dental materials, a bone filler, etc. Moreover, the effectiveness of being able to use for grease, such as a coating, ink, a toner, and a machine, the pigment of plastics, a filler, food, a metallic material, the electrical and electric equipment, a magnetic material, and the ceramics, and improving compatibility with a base material, dispersibility, a fluidity, and adhesion can be demonstrated.

[Translation done.]